

## ⑫ 公開特許公報(A)

平1-158269

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)6月21日

F 16 J 15/12

F-7526-3J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 黒鉛質ガスケット材料

⑯ 特 願 昭62-317058

⑰ 出 願 昭62(1987)12月15日

⑱ 発 明 者 西 田 達 也 茨城県日立市鮎川町3丁目3番1号 日立化成工業株式会社桜川工場内

⑲ 発 明 者 藤 田 淳 茨城県日立市鮎川町3丁目3番1号 日立化成工業株式会社桜川工場内

⑳ 発 明 者 蓮 田 春 文 茨城県日立市鮎川町3丁目3番1号 日立化成工業株式会社桜川工場内

㉑ 出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 若 林 邦 彦

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

黒鉛質ガスケット材料

## 2. 特許請求の範囲

1. 膨張黒鉛シートに液状の熱硬化性樹脂を含浸後100～140℃で熱処理して半硬化状態の熱硬化性樹脂を0.5～10重量%含有させ、次いで該樹脂含有膨張黒鉛シートを円形または角形の突起を有する金属薄板の両側にラミネートしてなる黒鉛質ガスケット材料。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、膨張黒鉛シートを用いた黒鉛質ガスケット<sup>材料</sup>に関する。

(従来の技術)

一般に黒鉛質ガスケット<sup>材料</sup>は、特公昭54-33799公報に示される様に、天然黒鉛、キンシニ黒鉛、熱分解黒鉛などの高度に結晶構造の発達した黒鉛を、濃硫酸と硝酸、過マンガン酸カリウムなどの強化剤との混液で処理して黒鉛層間化

合物を生成させ、水洗してから急速加熱して黒鉛結晶のC軸方向に膨張処理した虫状形で圧縮復元性を有する膨張黒鉛粒子を冷間加工した黒鉛シートが用いられている。そしてこのような黒鉛質ガスケット<sup>材料</sup>は、ガスケットの強度、剛性を向上させるため、円形または角形の突起を有する厚さ0.15～0.25mmの金属薄板である補強板の両面に黒鉛シートをロール加工など上記の突起を利用して固着した形状とされ、主として自動車および産業機械等の内燃機関用のガスケット材として使用されている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、膨張黒鉛シートに膨張黒鉛単独の成形体を用いたものは膨張黒鉛粒子の機械的な絡み合いのみで強度を保持しているために、引張強さ、圧縮強さ、靱性面で十分ではなく、また水、油および各種無機および有機の液体に浸漬した際に膨潤し、強度低下が生ずる。特に最近の自動車用エンジンは、軽量化に伴いガスケットにかかる負荷が増大し、エンジンオイル、不凍液の高温で

のシール性が要求されるため、上記問題が深刻化している。

本発明は上記した欠点を解消し、高強度でシール性、液体不浸透性に優れ、且つ強靱な黒鉛質ガスケット材料を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、膨張黒鉛シートに液状の熱硬化性樹脂を含浸後100～140℃で熱処理して半硬化状態の熱硬化性樹脂を0.5～10重量%含有させ、次いで該樹脂含有膨張黒鉛シートを円形または角形の突起を有する金属薄板の両側にラミネートしてなる黒鉛質ガスケット材料に関する。

本発明において黒鉛質ガスケット材料を構成する膨張黒鉛シートとしては公知の方法によつて得られるものが用いられ、例えば天然鱗状黒鉛を濃硫酸～濃硝酸などの混液で処理したあと、水洗・脱水を行い、過剰な酸および黒鉛表面に付着している酸を取り除き、その後急熱して膨張処理を行うことにより原料黒鉛をかさ密度比で20倍以上の倍率に膨張した膨張黒鉛を得、該膨張黒鉛を加

圧成形した膨張黒鉛シートを用いる。

膨張黒鉛シートに含浸する液状の熱硬化性樹脂としては、汎用性および信頼性の面からフェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂等を用いることが好ましい。含有量が0.5重量%未満では強度改善効果が小さく、また10%を超えると圧縮復元性、応力緩和性、シール性、耐熱性等のガスケット特性に悪い影響を及ぼす。

本発明では膨張黒鉛シートに熱硬化性樹脂を含浸後、予備熱処理温度を100～140℃とすることによつて樹脂を完全に硬化させず半硬化状態とする。熱処理温度が140℃を超えると樹脂の硬化が進行し、膨張黒鉛シートの可撓性が消失し、相手面との馴染み性がなくなりガスケットとして組みつけた際に相手材との面シール性が低下する。加えて補強板との馴染み性もなくなるため所定のガスケット形状に打抜く際に、金属補強板から膨張黒鉛シートが剥れやすくなるという不具合点を生じるからである。

また熱処理温度が100℃未満では、ガスケッ

トとして組みつけ後の熱履歴によつて膨張黒鉛シート中の半硬化状態の樹脂が急激に硬化して揮発成分が生成し、材料の塑性変化が増大し、応力緩和が生じる。樹脂含浸後の熱処理温度を100～140℃とすることによつて、膨張黒鉛シートの可撓性、シール性を維持し、且つガスケットとして組みつけられた後の熱履歴によつて半硬化状態の樹脂が硬化し強度および耐油性他液体不浸透性が向上する。

前記半硬化状態の熱硬化性樹脂の膨張黒鉛シートにおける含有量は0.5～10重量%とされ、0.5重量%未満では強度の改善効果は小さく、また10重量%を超えると圧縮復元性、応力緩和性、シール性等のガスケット特性に悪影響を及ぼす。

円形又は角形の突起を有する金属薄板は公知のものを用い、該金属薄板に前記樹脂含有膨張黒鉛シートをラミネートする手段も公知の方法による。

(実施例)

以下実施例により本発明を説明する。

#### 実施例1

膨張黒鉛シート(日立化成工業株式会社製、カーボフィット、板厚1.1mm、密度0.7g/cm<sup>3</sup>)にフェノール樹脂(日立化成工業株式会社製、ヒタノール7002)を液状で含浸し、130℃で2時間乾燥し、半硬化状態とした。このときの樹脂含浸率は4.7重量%であつた。次にこれを0.2mmの多数の円形突起を有する金属薄板の補強板の両側にロール圧着でラミネートし板厚が1.2mmの黒鉛質ガスケット材料とした。

#### 実施例2

実施例1と同一の膨張黒鉛シートにメラミン樹脂(日立化成工業株式会社製、メラミン630)を液状で含浸し、100℃で2時間乾燥し、半硬化状態とした。このときの樹脂含浸率は3.9重量%であつた。これを実施例1と同一方法により補強板の両側にラミネートして黒鉛ガスケット材料とした。

#### 実施例3

実施例1と同一の膨張黒鉛シートにエポキシ樹脂(大日本インキ株式会社製、エピクロン1051

-75M)と硬化剤としてヘキサミンを液状で含浸し、130℃で2時間乾燥し半硬化状態とした。このときの樹脂含浸率は6.2%であつた。この樹脂含有膨張黒鉛シートを用い、実施例1と同様にして黒鉛質ガスケット材料を得た。

#### 比較例1

実施例1と同一の膨張黒鉛シートとフェノール樹脂を用い、実施例1と同一手法にて樹脂含浸、130℃で2時間乾燥後、180℃で1時間熱処理し、樹脂を完全硬化した。これを用い実施例1と同様にして黒鉛質ガスケット材料とした。

#### 比較例2

実施例1と同一の膨張黒鉛シートと実施例2と同一のメラミン樹脂を用い、実施例2と同一手法にて樹脂含浸し、100℃で2時間乾燥後、150℃で1時間熱処理し、樹脂を完全硬化した。これを用い実施例2と同様にして黒鉛質ガスケット材料とした。

#### 比較例3

実施例3と同一の膨張黒鉛シートと実施例3と

同一のエポキシ樹脂を用い、実施例3と同一手法にて樹脂含浸し、130℃で2時間乾燥後160℃で1時間熱処理し、樹脂を完全硬化した。これを用い実施例3と同様にして黒鉛質ガスケット材料とした。

#### 参考例1

実施例1と同一の膨張黒鉛シートを用い、樹脂含浸せずに実施例1と同一手法にて金属薄板の補強板にラミネートし、黒鉛質ガスケット材料とした。

#### 試験例

実施例1、2、3、比較例1、2、3および参考例にて作成した黒鉛質ガスケット材料について次に示す試験を実施した。

#### (1) 圧縮率及び復元率

φ6.4mmのベネトレータを用い、試験片に7kg/cm<sup>2</sup>の予荷重をかけたときの圧縮部分の厚みをT<sub>1</sub>、350kg/cm<sup>2</sup>の主荷重をかけたときの厚みをT<sub>2</sub>、次に再度7kg/cm<sup>2</sup>の荷重をかけたときの厚みをT<sub>3</sub>としたときの圧縮率、復元率を次式より求めた。

$$\text{圧縮率(\%)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \times 100$$

$$\text{復元率(\%)} = \frac{T_3 - T_2}{T_1 - T_2} \times 100$$

#### (2) 耐油性

50×50(mm)の方形試験片をASTMのNo 3オイルに150℃で5時間浸漬後の重量増加率(%)と圧縮破壊強度(kg/cm<sup>2</sup>)を測定した。

#### (3) L L Cリーク特性

第1図に示す内径d=34mm、外径D=50mmの試験片1を治具2で挟んで、M10のボルト3で60kg/cm<sup>2</sup>の面圧で締めつけ、液導入口4から空間5に50容積%のエチレングリコール水溶液を送入して内圧をかけ、エチレングリコール水溶液の洩れやにじみの発生する内圧を調べた。

#### (4) マンドレル巻きつけ特性

15×50(mm)の試験片をφ15mmのマンドレルに巻きつけ、曲部の補強板からの膨張黒鉛シートの剥れを目視により確認した。

試験結果を第2表に示す。

第2表

	圧縮率 (%)	復元率 (%)	耐油性		L L Cリーク特性	マンドレル巻きつけ特性
			重量増加率 (%)	圧縮破壊強度 (kg/cm <sup>2</sup> )		
実施例1	12	62	11	670	7kg/cm <sup>2</sup> 洩れなし	膨張黒鉛剥れなし
比較例1	6	72	9	715	3kg/cm <sup>2</sup> 洩れ開始	膨張黒鉛剥れ大
実施例2	13	60	12	540	7kg/cm <sup>2</sup> 洩れなし	膨張黒鉛剥れ小
比較例2	7	70	11	550	2.5kg/cm <sup>2</sup> 洩れ開始	膨張黒鉛剥れ大
実施例3	13	62	10	610	7kg/cm <sup>2</sup> 洩れなし	膨張黒鉛剥れなし
比較例3	8	68	10	615	4kg/cm <sup>2</sup> 洩れ開始	膨張黒鉛剥れ中
参考例	12	65	24	310	7kg/cm <sup>2</sup> 洩れなし	膨張黒鉛剥れなし

第2表から半硬化状態の樹脂を含有する膨張黒鉛シートを用いた実施例1～3のガスケット材料は樹脂を完全に硬化した比較例1～3のものに比べ問題となっていた金属薄板の補強板からの膨張

黒鉛シートの剥れが改善でき、またLLCリーク特性についても大幅に向上し、樹脂を含浸しない参考例と同等レベルとなることが明らかである。比較例1～3では樹脂が硬化することにより材料の剛性は向上するが、参考例に比べ圧縮率が低下するのに対し、実施例1～3では参考例と同等の圧縮復元特性が得られた。

耐油性は、膨張黒鉛シートの弱点とされ、参考例では比較例1～3に比べ重量増加率が大きく、圧縮破壊強度が小さかつたが実施例1～3では比較例1～3と同等の結果が得られた。

(発明の効果)

本発明によれば、膨張黒鉛シートに熱硬化性樹脂を含浸し完全硬化せずに半硬化状態で金属薄板の補強板にラミネートして黒鉛質ガスケット材料とするので、膨張黒鉛単独使用のガスケット材料の弱点とされていた耐油性を改善できるほか樹脂を硬化した際に問題となっていたガスケットとしてのシール性能が大幅に改善される。また樹脂を完全に硬化すると補強板との剥きみ性がなくなり、

所定のガスケット形状に打抜く際に補強板から膨張黒鉛シートが剥れるという不具合が生じていたが、本発明により得られた膨張黒鉛質ガスケット材料では、この不具合が防止される。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、LLCリーク特性の試験方法を示す概略図である。

符号の説明

- |       |        |
|-------|--------|
| 1…試験片 | 2…治具   |
| 3…ボルト | 4…液導入口 |
| 5…空間  |        |

代理人 弁理士 若 林 邦 彦

手続補正書(自発)

昭和63年2月17日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和62年特許願第317058号

2. 発明の名称

黒鉛質ガスケット材料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
名 称 (445) 日立化成工業株式会社

4. 代理人

〒163  
東京都新宿区西新宿二丁目1番1号  
日立化成工業株式会社内  
電話 東京 348-2111 (大代表)  
氏 名 (7135) 弁理士 若 林 邦 彦

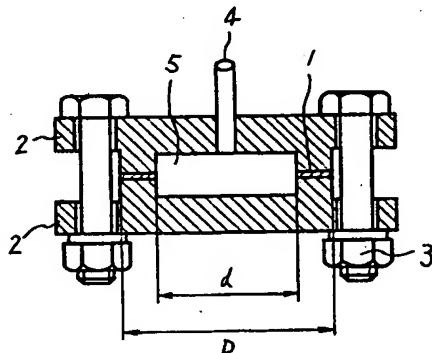
5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

- (1) 本願明細書第8頁第6行に「参考例1」とあるのを「参考例」と訂正します。
- (2) 同第10頁第1行、第2行及び表の下第1行に「第2表」とあるのを「第1表」と訂正します。

以上



第1図

